

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140182

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C08G 71/04

C08G 59/14

C08G 59/40

C09D 5/00

(21)Application number : 09-302540

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 05.11.1997

(72)Inventor : NAKANISHI FUTOSHI
NIIMURA KAZUHIKO
ISHIDOYA MASAHIRO

(54) REACTIVE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reactive resin which is excellent in storage stability in an aq. medium since it is based on a polyphenol epoxy resin and has one or more cyclocarbonate and carboxyl groups in one molecule.

SOLUTION: A polyphenol epoxy resin is dissolved in an org. solvent, and the epoxy groups of the resin is reacted with carbon dioxide at 60-140° C in the presence of a catalyst to introduce cyclocarbonate groups into the resin. The resultant product is dissolved in an org. solvent and reacted with a polycarboxylic anhydride (e.g. phthalic anhydride) at 80-140° C to introduce carboxyl groups into the resin. A basic compd. (e.g. a sec. or tert. amine or potassium hydroxide) is added to the resin to neutralize 30-150% of carboxyl groups of the resin. The resin is then compounded with an amine compd. or a ketimine compd. as a curative, thus giving a curable resin compsn. Examples of the polyphenol epoxy resin are a bisphenol A epoxy resin, a bisphenol S epoxy resin, and a phenol novolak epoxy resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140182

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 71/04

C 0 8 G 71/04

59/14

59/14

59/40

59/40

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-302540

(22) 出願日

平成9年(1997)11月5日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 中西 太

神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473

(72) 発明者 新村 和彦

神奈川県横浜市栄区公田町647-1

(72) 発明者 石戸谷 昌洋

神奈川県茅ヶ崎市南湖5-9-5-502

(54) 【発明の名称】 反応性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 水媒体中に溶解または分散した状態での貯蔵安定性に優れた反応性樹脂を提供することにある。

【解決手段】 ポリフェノール型エポキシ樹脂を基体とし、1分子中に平均して1個のシクロカーボネート基とカルボキシル基を有する、水に溶解または分散可能であり、さらに反応性をも有している反応性水性樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフェノール型エポキシ樹脂を基体とし、1分子中に平均して少なくとも1個のシクロカーボネート基とカルボキシル基を有する反応性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水に溶解または分散した状態での貯蔵安定性に優れた反応性樹脂に関し、塗料、接着剤、インクなどの熱硬化性組成物に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料、接着剤等の分野では、大気汚染に関する溶剤規制あるいは省力化のために、従来の溶剤型中心の樹脂から、水性樹脂、無溶剤型樹脂あるいは粉体樹脂などへと急速に移行しつつある。この中でも水性樹脂は、他の樹脂系に比べて塗装或いは接着技術の手軽さのために、最も期待されているものである。また塗料、接着剤業界においてはエポキシ樹脂とアミノ化合物の組み合わせによる組成物が、各種特性、特に硬化性、硬化物の耐食性に優れているために、従来から広範に用いられてきている。しかしこの組み合わせの組成物も、未だその大半は溶剤型としての使用であり、前述した背景から無溶剤型樹脂や水性樹脂への転換が種々検討されているのが現状である。例えば無溶剤型樹脂化においては、低分子量の液状エポキシ樹脂と低分子量のアミノ化合物とを用いる組成物が種々検討されてきている。しかしながら、この場合には可使時間が短くなり、また硬化時の収縮が大きくなるために塗膜の付着性が低下するといった欠点が生じ、あるいは粘度調節が難しく作業性に劣るといった欠点もあり、未だ溶剤型を置き換えるには至っていない。同様に、水性樹脂化への取り組みも種々なされてきている。例えば特公昭51-33825号公報、特公昭51-33940号公報や特開平8-151504号公報等には界面活性剤を用い、エポキシ樹脂を水分散体とする方法が開示されている。しかしこの方法では、使用した界面活性剤が硬化物中に残存するため、硬化物の耐水性が低下することがある。又エポキシ基自身は反応性が高く、水とも反応するため、エポキシ樹脂の水分散体の貯蔵安定性は必ずしも良好とはいえないという欠点もあった。また特開平7-48434号公報や特開平8-217856号公報には硬化剤であるアミン誘導体を用いて、液状エポキシ樹脂を乳化する方法が開示されている。この方法では、可使時間が短く、また原理的には液状エポキシ樹脂しか使用できず幅広い性能を満たすことが困難であるといった欠点があった。特開昭54-56700号公報には、ポリエポキシド化合物とポリアルキレンポリエーテルポリオールとの反応物とポリアミンとからの反応物を硬化剤として使用する方法が開示されている。この方法ではポリアミンと反応させるところのポリエポキシドとポリアルキレンポリエー

テルポリオールとの反応物が分子量の大きいものになってしまうために、エポキシ樹脂組成物としては硬化のおそいものとなってしまい、また親水性部を多量に樹脂骨格中に導入するために耐水性にも劣るものとなる。以上のようにエポキシ樹脂系組成物の水性樹脂化の技術には未だ十分なものが存在せず、多くの努力が続けられているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水媒体中に溶解または分散した状態での貯蔵安定性に優れた反応性樹脂を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本明細書において水性とは、樹脂又は樹脂組成物が水媒体に完全に溶解する場合のみだけでなく、分散、乳化等の場合も含み、水性塗料における当業者の使用する水性と同義であるとする。本発明者らは鋭意検討した結果、ポリフェノール型エポキシ樹脂を基体とする樹脂であって、該樹脂中にシクロカーボネート基を有し、かつカルボキシル基を有した樹脂が、水を含む媒体中での貯蔵安定性に優れることを見だし本発明に達した。すなわち、本発明はポリフェノール型エポキシ樹脂を基体とし、1分子中に平均して少なくとも1個のシクロカーボネート基とカルボキシル基を有する反応性樹脂を提供するものである。以下に本発明を詳細に説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の新規な反応性樹脂の製造に使用されるポリフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを例示できる。また、これらのエポキシ樹脂のフェノール環上、またはフェノール環に置換した炭化水素骨格上に、ハロゲン、酸素、窒素、硫黄原子を含む官能基、例えばハロゲン基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基などを有するものも含まれる。さらに、これらのフェノール環上、またはフェノール環に置換した炭化水素骨格上の官能基のうち、反応性の官能基を利用して他の化合物と反応させた誘導体も含まれる。

【0006】前記他の化合物としては、例えば炭素数1～18の直鎖状または分岐した飽和または不飽和炭化水素鎖を有するモノカルボン酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸やこれらジカルボン酸の無水物、カルボキシル基含有ビニル系共重合体などのカルボキシル基含有化合物、イソシアネート基含

有化合物、カプロラクトン等の環状エステル化合物等をあげることができる。

【0007】かかるポリフェノール型エポキシ樹脂の分子量、エポキシ当量については特に限定されるものではないが、数平均分子量が200～10000、好ましくは200～5000、エポキシ当量が80～5000、好ましくは80～3000のものが用いられる。

【0008】本発明の反応性樹脂は、前記ポリフェノール型エポキシ樹脂にシクロカーボネート基とカルボキシル基を導入することにより得ることができる。ポリフェノール型エポキシ樹脂へのシクロカーボネート基の導入方法としては、ドイツ特許第3529263号公報等に記載されている公知慣用の方法により行うことができる。すなわち、ポリフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ基と二酸化炭素とを反応させることによりシクロカーボネート基が導入される。具体的にはポリフェノール型エポキシ樹脂を有機溶剤に溶解し、60～140℃の温度下で、触媒としてトリフェニルホスフィンとヨウ化カリウムを用い、二酸化炭素とエポキシ基とを反応させることにより得ることができる。シクロカーボネート基の導入量は、ポリフェノール型エポキシ樹脂の1分子中に平均して少なくとも1個であることが必要である。またシクロカーボネート基の導入後のポリフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ基は残存していてもいなくてもよい。

【0009】ポリフェノール型エポキシ樹脂へのカルボキシル基の導入方法としては特に制限はないが、例えばポリフェノール型エポキシ樹脂中の水酸基と多価カルボン酸無水物等との反応があげられる。具体的には、ポリフェノール型エポキシ樹脂を有機溶剤に溶解し、80℃～140℃の範囲内で多価カルボン酸無水物と反応させることによりカルボキシル基を導入することができる。

【0010】上記多価カルボン酸無水物としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の無水物をあげることができる。該多価カルボン酸無水物は単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いても良い。カルボキシル基の導入量は、導入したカルボキシル基を中和することにより本発明の反応性樹脂を水中に溶解又は分散しうる量であれば特に限定されるものではないが、樹脂中の酸価として10～100の範囲であることが好ましい。

【0011】ポリフェノール型エポキシ樹脂へのシクロカーボネート基及びカルボキシル基の導入の順序は、合成上支障がなければどちらからおこなってもよく、また同時に行ってもよい。ここでポリフェノール型エポキシ樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて使用しても何等差し支えない。またポリフェノール型エポ

キシ樹脂にシクロカーボネート基及びカルボキシル基を導入した後に、エポキシ基がなお残存していてもよいが、安定性の観点からは残存していない方が好ましい。

【0012】本発明の反応性樹脂は、導入したカルボキシル基を塩基性の化合物を用いて中和することで水媒体に溶解又は分散（水性化）することができ、貯蔵安定性に優れた新規な反応性樹脂の水溶液又は水分散体（水性樹脂溶液）を得ることができる。塩基性の化合物としては、2級アミン化合物、3級アミン化合物等の1級アミン化合物以外の有機塩基、又は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基があげられる。中和するために用いる塩基性の化合物の使用量は、本発明の反応性樹脂を水中に溶解又は分散させるに足る量を用いればよく、通常樹脂中のカルボキシル基の30～150%を中和させる量である。

【0013】上記2級アミン化合物としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等があげられる。また上記3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等があげられる。また上記2級又は3級アミン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

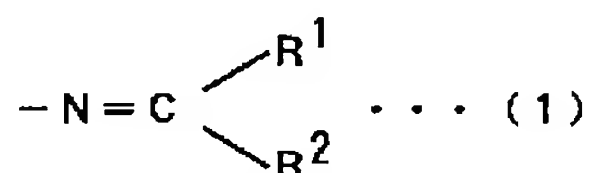
【0014】本発明の反応性樹脂は、上記塩基性の化合物で中和した後に、さらに硬化剤として1分子中に2個以上の1級アミノ基を有する化合物（以下、本発明で「硬化剤として用いるアミン化合物」という）を組み合わせることにより、水性硬化性樹脂組成物を得ることができる。かかる硬化剤として用いるアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンヘキサミン等のポリアミン類やこれらのエポキシアダクト体；ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン等のポリアミン類とエポキシ化合物やイソシアネート化合物との反応物；分子末端に2個以上の1級アミノ基を有するポリアミド類等があげられる。

【0015】また硬化剤としては、1分子中に2個以上のケチミン基を有する化合物（以下、本発明で「硬化剤として用いるケチミン化合物」という）であってもよい。ここでケチミン基とは1級アミノ基がケトン化合物のカルボニル基に付加-脱水反応（ケチミン化）して得られる下記一般式（1）のものである。かかるケチミン

基は、例えば水分の存在によって容易に加水分解して元の遊離の 1 級アミノ基に変わる性質を有し、アミノ基を化学的にブロックする時に使用される。

【0016】

【化 1】



【0017】（式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基、シクロアルキル基等の 1 価の炭化水素基を表し、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基等の 1 価の炭化水素基を表す）

【0018】前記の硬化剤として用いられるケチミン化合物としては、1 分子中に 2 個以上のケチミン基を有しているほかに特に制限はない。かかるケチミン化合物としては例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-メチルー 3, 3' イミノビス（プロピルアミン）、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、イソホロレンジアミン等のジアミン類をケチミン化した化合物があげられる。またヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンヘキサミン等のポリアミン類の 1 級アミノ基をケチミン基に変換した後、さらに残存する 2 級アミノ基に対してエポキシ化合物やイソシアネート化合物を反応させた化合物もあげることができる。

【0019】前記ケチミン化する時に使用しうるカルボニル化合物としては、通常用いられる任意のケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。前記ケチミン化の反応は、公知の方法によって行うことができる。該反応を容易に進行させるためにメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような水溶性に乏しくかつ立体障害の小さいケトン類を使用することが一般的には有利である。

【0020】本発明の反応性樹脂と、硬化剤として用いるアミン化合物または硬化剤として用いるケチミン化合物との配合割合は反応性樹脂中のシクロカーボネート基 1 当量に対して該アミン化合物またはケチミン化合物の 1 級アミノ基またはケチミン基が 0.5~5 当量、好ましくは 0.6~3 当量になるような割合で用いるのが好ましい。0.5 当量より少ない場合及び 5 当量より多い場合には硬化が不十分となり、硬化物の性能が低下するので好ましくない。本発明の反応性樹脂を用いて水性硬化性組成物を得る場合には前記硬化剤の他に必要に応じて、溶剤、顔料、充填剤、骨剤、顔料分散剤、潤滑剤、増粘剤、消泡剤、可塑剤、増膜助剤、防腐剤、防黴剤、

pH 調整剤、防錆剤等の塗料、接着剤業界において通常用いられている添加剤等を配合することができる。

【0021】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

実施例 1

（エポキシ樹脂へのシクロカーボネート基の導入）環流冷却器、温度計、攪拌機、及び二酸化炭素導入管をとりつけた 4 口フラスコにエポキシ当量 475 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート 1001）67 部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 30 部を仕込み、100℃に昇温しエポキシ樹脂を完全に溶解した。これにトリフェニルホスフィン 0.2 部、ヨウ化カリウム 0.1 部を加えた後、反応系に二酸化炭素を吹き込んだ。同温度で 30 時間反応を継続し、シクロカーボネート基を有するポリフェノール型エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂の固形分は 70.3%、エポキシ基のシクロカーボネート基への転化率は 98.2%、シクロカーボネート基の当量は 542 g/mol（エポキシ基の転化率よりの計算値）であった。また、1 分子中のシクロカーボネート基の個数は 2 個となる。なお固形分は 50℃、0.1 mHg 下で 3 時間乾燥することにより得た。またエポキシ基のシクロカーボネート基への転化率はエポキシ当量を以下の手法（塩酸-ジオキサン法）で測定することにより算出した。すなわち、過剰の 0.2 N 塩酸ジオキサン溶液を用いて、上記得られた樹脂のエポキシ基の開環反応を行った後、未反応の塩酸を 0.1 N KOH エタノール溶液で逆滴定し、樹脂のエポキシ当量を算出した。

（カルボキシル基の導入）次に環流冷却器、温度計、攪拌機及び窒素導入管をとりつけた 4 口フラスコに上記のシクロカーボネート基を導入した樹脂 84.6 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 部、無水フタル酸 10.4 部を仕込み、110℃に昇温し、同温度で 6 時間反応を行い、カルボキシル基の導入を行った。得られた樹脂は固形分が 69.8%、樹脂酸価が 45.6 mg KOH/g であった。これを反応性樹脂 A とする。ここで樹脂酸価は、ピリジン/水（重量比）= 9/1 混合液で約 50 重量倍に希釈し、90℃で 30 分間加熱処理した溶液を水酸化カリウム標準溶液で滴定する方法で測定した。

（反応性樹脂 A の中和）次に上記反応性樹脂 A の 43.0 部に、ジメチルエタノールアミン 2.8 部を加えよく混合した。この混合液に脱イオン水 54.2 部を攪拌下にゆっくりと加え、固形分 30.2% の無色透明で粘調な反応性樹脂 A の水分散体 WA を得た。

（水分散体の貯蔵安定性試験）次いで水分散体 WA を 50℃の温度下で所定日数貯蔵し、シクロカーボネート基

の当量の変化を測定することで評価した。この場合のシクロカーボネート基の当量の測定は以下の方法で行った。すなわち初期および所定日数経過後の水分散体WAの赤外吸収スペクトルを測定し、 2966 cm^{-1} 付近の脂肪族炭化水素由来のピークと、 1800 cm^{-1} 付近のシクロカーボネート基のカルボニル炭素由来のピークの強度比より、シクロカーボネート基の当量を算出した。また水分散体WAの状態変化についても評価した。結果を表1に示す。

【0022】比較例1

(エポキシ樹脂へのカルボキシル基の導入) 環流冷却器、温度計、攪拌機及び窒素導入管をとりつけた4口フラスコにエポキシ当量475のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート1001)60.6部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30部及び無水フタル酸9.4部を仕込み、 110°C に昇温し同温度で2時間反応を*

表1 50℃での貯蔵安定性試験結果

	実施例1		比較例1	
	水分散体WA		水分散体WB	
	シクロカーボネート基の当量	状態	エポキシ当量	状態
初期	620	無色透明	640	無色透明
1日後	622	○	10000以上	×
30日後	618	○	10000以上	×

【0024】表1から明らかなように、本発明の、ポリフェノール型エポキシ樹脂から得られた、少なくとも1個のシクロカーボネート基とカルボキシル基を有する反応性樹脂はきわめて安定な水分散体となることがあきらかである。

【0025】

【発明の効果】本発明の反応性樹脂は、反応性の高いシクロカーボネート基を樹脂中に有する。またシクロカーボネート基の特性として1級アミノ基以外の官能基とは常温においては反応しない。そのため水分散体とするために必要な酸性の官能基を同一樹脂中に導入することが

* 行った。得られた樹脂を反応性樹脂Bとする。Bの固形分は70.2%、樹脂酸価が38.6mg KOH/gであった。

(反応性樹脂Bの中和) 次に上記反応性樹脂Bの43.0部にジメチルエタノールアミン1.9部を加えよく混合した。この混合液に脱イオン水55.1部を攪拌下にゆっくりと加え、固形分30.2%の無色透明で粘調な、反応性樹脂Bの水分散体WBを得た。

(水分散体の貯蔵安定性試験) 実施例1と同様にして、水分散体WBの 50°C の貯蔵安定性試験を行った。評価は初期および所定日数経過後のエポキシ当量を、前記の塩酸-ジオキサン法により滴定して行った。また水分散体WBの状態変化についても評価を行った。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

でき、界面活性剤を用いることなしに、塩基性の化合物で中和することにより、水媒体中での貯蔵安定性に優れた水分散体とすることが可能である。さらにはシクロカーボネート基は1級アミノ基とは低温で反応してカーバメートを形成する。また本発明の反応性樹脂は塗料用、接着剤用として優れた特性を有するポリフェノール型エポキシ樹脂を基体としている。このため本発明の反応性樹脂の中和物に、硬化剤として1級アミノ基含有ポリアミン化合物を配合することにより、きわめて優れた水性塗料組成物、接着剤組成物とすることができる。